Ueber die Werthigkeit der Elemente

und

Ueber einige Derivate des Para-Tolylphenylketons.

Inaugural-Dissertation

welche

unter Zustimmung der hochlöblichen Philosophischen Fakultät

zu Marburg

zur Erlangung der

Philosophischen Doctor-Würde

einreicht

Paul Junker

aus Tangermünde.

Marburg 1880.

Kiel

Druck von C. F. Mohr (P. Peters).

Seiner lieben Gattin

Henriette Junker, geb. Bürger

gewidmet vom

Verfasser.

Die nachstehenden beiden Arbeiten, welche ich der hochlöblichen Philosophischen Fakultät zu Marburg vorzulegen mir erlaube, enthalten einen Beitrag zur Lehre von der Werthigkeit der Elemente und Mittheilungen über einige neue Derivate des Para-Tolylphenylketons.

Ersterer Gegenstand hat mich in Folge seines hervorragenden Interesses wiederholt beschäftigt, und ich glaube einige neue Gesichtspunkte zur Werthigkeitsbetrachtung aufgestellt zu haben, letztere Arbeit ist im Wintersemester 1876/77 im chemischen Institut der Universität zu Marburg ausgeführt worden und konnte, da äussere Verhältnisse mir seit Ostern 1877 andauernde experimentelle Untersuchungen unmöglich machten, nicht die Abrundung erhalten, die ich ihr gern gegeben hätte.

Ich kann mir es nicht versagen, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. **Th. Zincke**

für vielfaches freundliches Entgegenkommen, sowie für die Anregung und Förderung, die er mir bei meinen Studien in Bonn und Marburg zu Theil werden liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Paul Junker.

Die Werthigkeit der Elemente.

Seit A. Kekulé[1]) 1857 den Satz aufstellte, »die Zahl der mit einem Atom (eines Elementes, oder wenn man bei zusammengesetzten Körpern die Betrachtung nicht bis auf die Elemente selbst zurückführen will, eines Radikals) verbundenen Atome anderer Elemente (oder Radicale) ist abhängig von der Basicität oder Verwandtschaftsgrösse der Bestandtheile« und von diesem Gesichtspunkte aus die Elemente in 3 resp. 4 Gruppen, einbasische oder einatomige, zweibasische oder zweiatomige etc. eintheilte, ist die Lehre von der Atomicität, der Valenz, der Werthigkeit oder dem Werthe die Grundlage der gesammten theoretischen Chemie geworden, soweit es sich dabei um die Gesetzmässigkeiten, nach denen die Verbindung der Atome unter einander stattfindet, handelt. Aber trotz der fast allgemeinen Verbreitung dieser Lehre und trotz der Ausbildung, welche dieselbe in den letzten beiden Jahrzehnten erfahren hat — denn nicht nur die rein theoretische Chemie, sondern auch die mehr praktische liefert mit ihren Synthesen immer neue Beiträge zu derselben, fehlt es noch immer an einer allgemein geltenden Auffassung der Werthigkeit, an Einstimmigkeit in Beantwortung der Frage, ob ein Element immer mit gleicher Werthigkeit wirke, oder ob dieselbe wechseln könne.

[1]) Ann. Ch. Ph. 104, 133 (Ueber die s. g. gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radikale.)

Gleich von vornherein wird eine gewisse Unklarheit und Zweideutigkeit in die Lehre von der Werthigkeit hineingetragen, wenn man bei Definition der letzteren vom Aequivalente ausgeht, wie neuere Theoretiker thun. So Lothar Meyer[1]): »Als chemischen Werth bezeichnen wir das Verhältniss des Atomgewichtes zum Aequivalentgewicht; der chemische Werth ist also eine reine Zahl, und zwar, wie die Erfahrung gelehrt hat, stets eine rationale Zahl. Dieselbe giebt an, wie vielmal das Aequivalentgewicht des betreffenden Elementes in seinem Atomgewicht enthalten ist.« und Ladenburg[2]): »Der Begriff Valenz entsteht aus der Vergleichung von Atom und Aequivalent; es ist der Quotient beider und drückt uns also aus, durch wie viele Gewichtstheile (Atome) Wasserstoff die kleinste im Molekül einer Verbindung vorkommende Menge eines Elementes vertreten werden kann«.

Der Aequivalentbegriff ist aber seit seiner Einführung in die Chemie durch Wollaston bis auf die neueste Zeit nie ein allgemein in gleichem Sinne verstandener gewesen. So scheint L. Meyer von der Ansicht auszugehen, dass das Aequivalent eines Elementes stets dasselbe sei, während Ladenburg[3]) die Frage ob das Aequivalent eines Körpers, (das er als diejenige Menge einer Substanz, welche im Stande ist einen Gewichtstheil Wasserstoff zu vertreten, oder als diejenige Menge, welche in einer Verbindung mit Wasserstoff, die nur ein Atom des betreffenden Elements enthält, mit 1 Theil Wasserstoff verbunden ist, definirt) wechseln könne, unentschieden lässt.

---

[1]) Die modernen Theorien der Chemie Breslau 1876. S. 244.

[2]) Vorträge über die Entwickelungsgeschichte der Chemie in den letzten hundert Jahren. Braunschweig 1869 S. 303.

[3]) Vorträge etc. S. 303. 305

Andere Forscher dagegen sprechen gradezu aus, dass das Aequivalent eines Elementes in verschiedenen Verbindungen verschieden sein kann. So Laurent und Gerhardt[1]), die daraus, dass verschiedene Gewichte desselben Metalles den Wasserstoff der Säuren ersetzen können, schliessen, dass diese Metalle verschiedene Aequivalente haben, was in der That der richtigen Auffassung, wonach das Aequivalent nach der Menge von Wasserstoff, welche ein Atom binden oder vertreten kann, zu messen ist, entspricht. In demselben Sinne spricht A. Kekulé[2]) sich aus: »Es bezweifelt Niemand mehr, dass ein und derselbe Körper und selbst Elementarkörper fähig sei, mit verschiedenen Aequivalenten zu wirken.«

Ist aber wie aus Vorstehendem hervorgeht, der Aequivalentbegriff ein schwankender, so ist es offenbar nicht rathsam, die Werthigkeitslehre an ihn anzuknüpfen. Wir bezeichnen deshalb besser die Werthigkeit eines Elementes als diejenige Zahl von Verwandtschaftseinheiten, welche sein Atom äussert, wobei als Einheit die quantitative Bindungskraft des Wasserstoffatoms angesehen wird.

Ob nun die Werthigkeit eine constante Eigenschaft der Atome ist, oder ob sie wechseln kann, d. h. ob jedes Atom immer dieselbe Zahl von Verwandtschaftseinheiten äussert, oder nicht, diese Frage ist es, die uns im Folgenden beschäftigen soll. Als Kekulé[3]) die Verbindungstypen aus der Werthigkeit der Atome erklärte, hielt er dieselbe für constant und Lothar Meyer[4]) hält zur Begründung der Werthigkeitslehre für wissenschaftlich zulässig nur den

---

[1]) Comptes rendus 1849, 1, ff.

[2]) Zeitschrift für Chemie VII. 689. Vgl. auch Lehrb. d. organ. Ch. Bd. 1. § 187.

[3]) Anm. Ch. Ph. 104,130.

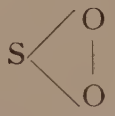
[4]) Mod. Theor. S. 247.

Versuch, aus der hypothetischen Annahme einer constanten Sättigungscapacität, eines unveränderlichen chemischen Werthes der Atome, die erfahrungsmässig in der Zusammensetzung der Verbindungen vorkommenden Regelmässigkeiten zu erklären. Die entgegengesetzte, ebenfalls zunächst hypothetische Annahme, das Sättigungsvermögen sei veränderlich, sei dagegen kein Versuch zu einem Fortschritt; denn ein solcher würde erst vorliegen, wenn man über die Ursache dieser Veränderlichkeit eine Hypothese zu bilden suchte.

Ich meinerseits bin der Ansicht, dass, wenn sich die Werthigkeit nicht als constant herausstellte, oder wenn sich nicht die Grenzen, innerhalb deren sie wechselt, als durch die Natur der Atome selbst bedingt ergäben, dass dann die Werthigkeitslehre ganz zu verlassen wäre. Es wäre dann an der Stelle der Typentheorie eher etwas Schlechteres, als Besseres getreten. Die Frage gestaltet sich für uns somit folgendermassen: Lassen sich die verschiedenen Verbindungen aus der Annahme einer constanten oder nach in den Eigenschaften der Atome selbst begründeten Gesetzen wechselnden Werthigkeit erklären und ist somit die Werthigkeitstheorie haltbar, oder müssen wir dieselbe fallen lassen? Zur Beantwortung derselben wollen wir zunächst vorurtheilsfrei zu prüfen versuchen, ob eine vollkommene Unveränderlichkeit der Werthigkeit zugegeben werden kann.

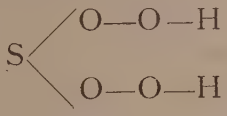
Eine grosse Zahl von Verbindungen scheint dem zu widersprechen: $FeCl_2$ und $FeCl_3$, HgCl und $HgCl_2$ lassen die betreffenden Metalle verschiedenwerthig auftretend erscheinen, PCl_3 und PCl_5, NH_3 und NH_4Cl zeigen Phosphor und Stickstoff scheinbar bald dreiwerthig, bald fünfwerthig, ebenso lassen die Verbindungen des Schwefels SH_2, SO_2 und SO_3 die Vermuthung aufkommen, dass die Valenz des

Schwefels wechsele. Für die Verbindungen mit mehreren Atomen Sauerstoff fand sich eine scheinbar annehmbare Erklärung insofern, als man die zweiwerthigen Sauerstoffatome für ketten- resp. ringförmig mit einander verbunden ansah, so dass also der schwefligen Säure die Structurformel:



dem Schwefelsäureanhydrid die Formel:

der Schwefelsäure die Formel:



zukäme eine Erklärung bei der wir uns unter Vorbehalt späterer genauerer Untersuchung vorläufig beruhigen wollen. Wir legen also unserer Untersuchung zunächst nur solche Verbindungen zu Grunde, in denen nur ein Atom eines Elementes mit einwerthigen Atomen oder Atomgruppen verbunden ist, so dass die Annahme einer Atomverkettung ausgeschlossen ist, und die Anzahl der Atome oder Atomgruppen, die das zu untersuchende Element festhält, unmittelbar dessen Werthigkeitszahl angiebt. Es ergaben sich dabei aus den oben angeführten Verbindungen für P und N verschiedene Zahlen, und gleiches Verhalten zeigen auch einzelne andere Elemente. Nimmt man nun von den möglichen Zahlwerthen den höheren als den normalen an, so müssten in den niedrigeren Verbindungen einzelne Affinitätseinheiten unbefriedigt sein, nimmt man den niedrigeren, so

wären die höheren Verbindungen keine atomistischen Verbindungen mehr, und man würde nach Kekulé's [1]) Vorschlag anzunehmen haben, dass Verbindungen von Molecülen miteinander, beispielsweise in PCl_5 von 1 Mol. PCl_3 mit einem Molecül Chlor, in Teträthylammoniumjodid von 1 Mol. Triäthylamin und 1 Mol. Jodäthyl ($N(C_2H_5)_3 + C_2H_5J = N(C_2H_5)_4 . J$), in NH_4Cl von 1 Mol. NH_3 mit 1 Mol. HCl vorläge. Da nun einzelne Verbindungen existiren, die, wie NO und CO entschieden ungesättigt sind, da andrerseits Verbindungen bekannt sind, die wie manche Doppelsalze, saure Salze einbasischer Säuren und die Krystallwasserverbindungen unzweifelhaft nur durch Bindung von Molecülen unter einander entstanden sein können, da also ein principielles Negiren der Möglichkeit ungesättigter Verbindungen einerseits und moleculärer andrerseits nicht zulässig ist, so können wir wohl den Versuch wagen, Verbindungen, in denen, wie in den besprochenen, ein Element wechselnde Werthigkeit zu zeigen scheint, als theils normale, theils entweder moleculare, oder ungesättigte von der Constanz der Werthigkeit aus zu erklären.

Zweifelhaft ist es dabei zunächst, welche von den verschiedenen Verbindungen als die normale zu betrachten ist und nach welchen Grundsätzen man zwischen den möglichen Werthigkeitszahlen zu wählen hat. A. Kekulé [2]) tadelt es, dass man, statt unter den verschiedenen Werthen den zu wählen, der am besten, d. h. am einfachsten und vollständigsten alle Verbindungen erläutert, geglaubt habe, die Atomicität (Werthigkeit) als das grösste Aequivalent oder das Maximum des Sättigungsvermögens definiren zu

[1]) Lehrb. d. organ. Chemie I. § 223 und 704.
[2]) Zeitschr. f. Chemie VII 689.

können. Dagegen macht L. Meyer[1]) geltend, dass »wie die Tragkraft eines Magneten nicht durch ein beliebiges Gewicht, das ihm zufällig anhängt, gemessen wird, sondern nur durch das Maximum, das er zu tragen vermag, so das Sättigungsvermögen eines Atoms nicht bestimmt wird durch die Anzahl von anderen Atomen, die es in irgend einer beliebigen Verbindung fesselt, sondern nur durch die grösste Anzahl, die es überhaupt zu binden vermag. »Mit beiden Grundsätzen möchte ich mich nicht unbedingt einverstanden erklären. Der erste ist zu unbestimmt und lässt der Willkühr einen erheblichen Spielraum, bei L. Meyers Ausführung dagegen scheint mir der Vergleich nicht ganz zuzutreffen. Wollen wir die Bindungskraft eines Elementes mit der Tragkraft eines Magneten vergleichen, so kann es sich dabei nur um den permanenten Magnetismus handeln. Bekanntlich aber kann ein Magnet unter Umständen ein grösseres Gewicht tragen als seinem permanenten Magnetismus entspricht. Mit dieser Modification wird der Vergleich völlig zutreffend und durchaus geeignet, das Verhalten der Elementaratome zu veranschaulichen. Denn wie der Magnet bisweilen seinen permanenten Magnetismus, so scheint auch bisweilen ein Atom sein permanentes Bindungsvermögen zu überschreiten. Aus dem Tetramethylammoniumpentajodid $N(CH_3)_4 J_5$ [2]) zum Beispiel wird Niemand schliessen, dass der Stickstoff neunwerthig sei. Ich möchte demgemäss die Regel aufstellen, dass die Valenz eines Atoms zwar aus der grössten Anzahl von Atomen, die es zu binden vermag, bestimmt wird, aber nur dann, wenn nicht erhebliche Gründe dem entgegenstehn.

Welche Gründe erheblich genug sind, eine Verbindung

[1]) Mod. Theor. 251.

[2]) Dargestellt von Weetzien Ann. Ch. Ph. 91, 41. (krystallisirend).

für anomal zu erklären, wird selten zweifelhaft sein. In vielen Fällen werden die Reactionen geeignet sein den Ausschlag zu geben. Eine Reaction, wie die zwischen organischen Säuren und PCl_5, stattfindenden z. B.

$$CH_3.CO.OH + PCl_5 = CH_3CO\,Cl + PO\,Cl_3 + H\,Cl,$$

in der der Phosphor unverändert 5 Affinitätseinheiten zeigt, lässt einen berechtigten Schluss darauf zu, dass die normale Werthigkeit des Phosphors die Fünfwerthigkeit ist. Zu demselben Schlusse führt die Reaction zwischen PCl_5 und H_2O:

$$2\,PCl_5 + 5\,H_2O = 2\,P(OH)_5\,[1] + 10\,HCl = 2\,PO_4\,H_3 + 2\,H_2O + 10\,HCl$$

und zwischen $SbCl_5$ und H_2O.

$$2\,SbCl_5 + 5\,H_2O = 2\,Sb(OH)_5\,[2] + 10\,HCl = Sb_2\,O_7\,H_4 + 3\,H_2O + 10\,HCl.$$

Dennoch haben grade diese Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe nicht immer die verdiente Anerkennung als normale atomistische Verbindungen gefunden; vielmehr hat man ihnen, nach dem Vorgange von A. Kekule,[3]) den Character als solche abgesprochen wegen ihrer Unbeständigkeit bei hohen Temperaturen. Da NH_4Cl sich in der Hitze in NH_3 und HCl[4]); PCl_5 in PCl_3 und Cl_2[5]); PBr_5 in PBr_3 und Br_2[6]); und $SbCl_5$ in $SbCl_3$ und Cl_2[7]) zersetzen, so wurden diese Verbindungen in der bereits besprochenen Weise für Molecularadditionen erklärt. Dass es jedoch nicht berechtigt ist, nur solche Verbindungen als atomistische gelten zu lassen, die in Gasform existiren, geht aus mehreren Gründen hervor, die ich im Folgenden kurz erörtern will.

---

[1]) S. unten über die Constitution der normalen Säurehydrate.
[2]) Desgl.
[3]) Lehrb. d. organ. Ch. I § 223; 704. Comptes rend. 58, 510.
[4]) Pebal, Ann. Ch. Ph. 123, 199
[5]) Wanklyn u. Robinson. London Roy. Soc. Proc. XII. 507.
[6]) Gladstone Phil. Mag. 1849. 345.
[7]) Mitscherlich, Pogg. Ann. 29, 227.

Auch solche Verbindungen an deren normaler atomistischer Zusammensetzung Niemand zweifelt, sind bei hohen Temperaturen nicht alle beständig. Die Chlor-Brom- und Jodwasserstoffverbindungen des organischen Radicals Amylen: $C_5 H_{11} Br$, $C_5 H_{11} Cl$ und $C_5 H_{11} J$ lassen sich durch Erhitzen in $C_5 H_{10}$ und die entsprechenden Halogenwasserstoffe zerlegen.[1]) Die Zersetzung beginnt für $C_5 H_{11} Br$ bei 180° C. und ist bei 360° beendet. Bei Temperaturen unter 180° ist es unzersetzt flüssig (Siedepunkt 113°); der Dampf der Schwefelsäure ferner besteht bei Temperaturen über 400° aus $H_2 O$ und SO_3[2]), und selbst die allerbeständigsten Verbindungen, wie H_2O, CO_2 und HCl vermögen der Einwirkung hoher Temperaturen nicht zu widerstehen, sondern zersetzen sich, wie Devilles glänzende Untersuchungen beweisen, theils in einfachere Verbindungen, (CO_2 in CO und O)[3]) theils in die componirenden Elemente, (H_2O und HCl)[4]). Es ergiebt sich daraus, dass die Existenz eines Körpers in Dampfform nicht das Kriterium seiner atomistischen Zusammensetzung bilden kann.

Das Gleiche wird auch durch das eigenthümliche Verhalten des Schwefels beim Erhitzen bewiesen. Bekanntlich zeigen die Dampfdichten dieses Elementes bei verschiedenen Temperaturen, dass die Molecüle desselben bei 500° aus sechs Atomen bestehen, bei steigender Temperatur aber immer einfacher werden und über 1000° nur noch zwei Atome enthalten.[5]) Die verschiedenen Modificationen, die der Schwefel, wie ja auch andere

---

[1]) Wurtz, comptes rend. 60, 728. Ann. Ch. Ph. 135 S. 315.
[2]) Bineau. comptes rend. 19, 771. Ann. Ch. Ph. 60, 161.
[3]) Comptes rend. 56, 729.
[4]) Comptes rend. 56, 195. 322.
[5]) Deville und Troost, comptes rend. 49, 239.

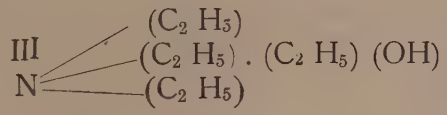
Elemente, beim Uebergang aus dem festen in den flüssigen und gasförmigen Aggregatzustand, und umgekehrt annimmt, lassen ebenfalls darauf schliessen, dass eine wiederholte Veränderung im Zustand der Molecüle eintritt. Wenn aber bereits die Molecüle eines Elementarkörpers solchen Wandlungen unterworfen sind, und wenn besonders schon ein elementares Molecül, bei hohen Temperaturen in einfachere Molecüle zerfällt, so kann es durchaus nicht auffällig erscheinen, dass auch die Molecüle von Verbindungen unter gleichen Bedingungen sich in kleinere Molecüle auflösen.

Endlich müsste, wenn Phosphor nicht fünfwerthig wäre, wenn also seine Verbindungen mit fünf einwerthigen Atomen moleculare Verbindungen wären, dies natürlich für alle nach diesem Typus zusammengesetzten Verbindungen gelten. Sie müssten sämmtlich Molecularverbindungen und also nicht im Gaszustande existenzfähig sein. Das ist aber nicht der Fall bei $POCl_3$, welches unzersetzt flüssig ist, allerdings aber auch nothdürftig von der Dreiwerthigkeit des Phosphors aus erklärt werden kann, und bei dem ebenfalls in Dampfform beständigen PFl_5.[1])

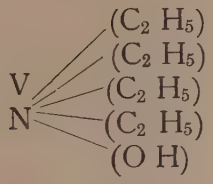
Auch die Zersetzung des Teträthylammoniumhydroxyds $N(C_2H_5)_4\,OH$ kann, worauf L. Meyer[2]) aufmerksam macht, hier mit herangezogen werden. Da diese Base aus dem Teträthylammoniumjodid $N\,C_2H_5)_4\,J$ abgeleitet wird, welches als moleculare Verbindung betrachtet analog dem NH_4J ($=NH_3+HJ$) zusammengesetzt sein müsste, so müsste dieselbe aus $N(C_2H_5)_3$, Triäthylamin und $C_2H_5.OH$, gewöhnlichem Aethylalkohol, bestehen und bei Zerlegung durch Hitze in diese beiden Componenten zerfallen Erfahrungs-

[1]) Thorpe, chem. news 32, 232.
[2]) Mod. Theorien 272.

mässig aber sind die Spaltungsprodukte nicht Triäthylamin und Alkohol, sondern Triäthylamin, Aethylen und Wasser.[1]) Da die Zersetzung schon bei 100° stattfindet, so ist es völlig undenkbar, dass sich zunächst Alkohol abspalten und dieser in Aethylen und Wasser zerfallen sollte, es muss vielmehr das Molecül des Triäthylammoniumoxydhydrats, zunächst in Triäthylamin, Aethyl und Hydroxyl zerfallen, worauf letztgenannte Gruppe sich durch ein dem Aethyl entzogenes Wasserstoffatom zu einem Wassermolecul ergänzt. Es ergiebt sich aber daraus mit unzweifelhafter Gewissheit dass im Teträthylammoniumhydrat vier Aethylgruppen und eine Hydroxylgruppe unmittelbar mit einem Stickstoffatom verbunden sind, und dass diesem Körper nicht die Formel



sondern



zukommt. Dass das Teträthylammoniumjodid $N(C_2H_5)_4J$ in Triäthylamin und Aethyljodid zerfällt, beweist nichts dagegen, da durch Nichts bewiesen ist, dass das Jodäthyl sich als solches abspaltet, sondern wahrscheinlich die zunächst isolirt auftretende Aethylgruppe sich mit dem freiwerdenden Jodatom verbindet.

Können wir uns nach Vorstehendem der Ueberzeugung nicht verschliessen, dass dem Stickstoff und dem

[1]) Hofmann, Ann. Ch. Ph. 78,268.

Phosphor in einzelnen Verbindungen Fünfwerthigkeit zukommt, so werden wir mit Rücksicht auf das Antimonpentachlorid $SbCl_5$, auf Arsoniumverbindungen wie $As(CH_3)_4J$, $As(CH_3)_4 . OH$ u. a. auf Stiboniumverbindungen wie $Sb(CH_3)_4J$, $Sb(CH_3)_4OH$ u. a. dem Arsen und Antimon die gleiche Werthigkeit nicht absprechen können. Es würde demnach dem oben aufgestellten Grundsatze entsprechend, auf die Beantwortung der Frage einzugehen sein, ob diejenigen Verbindungen der genannten Elemente, in denen dieselben 3 einwerthige Atome binden, ebenfalls aus der Fünfwerthigkeit derselben erklärt werden können, d. h. ob wir berechtigt sind, dieselben für ungesättigt zu halten.

Bevor wir jedoch dieser Frage näher treten, sei mir gestattet einen Blick auf die Verbindungen zu werfen, welche die Metalloide mit Sauerstoff bilden. Es soll dann das Verhältniss der niedrigeren Verbindungen zu den höheren, resp. die Werthigkeit der Elemente in den niedrigeren Verbindungen für die verschiedenen Gruppen im Zusammenhange geprüft werden.

Bei den Halogenen sind die Werthigkeitsbeziehungen gegenüber dem Wasserstoff und den Metallen höchst einfache, sie zeigen sich auf das bestimmteste einwerthig, ebenso ausgeprägt ist die Zweiwerthigkeit des Schwefels gegen Wasserstoff und Metalle. Dieselben einfachen Werthigkeitsbeziehungen glaubte man auch in den Oxyd- und Oxydhydratverbindungen finden zu können, indem man eine ketten- oder ringförmige Bindung der Sauerstoffatome annahm. So entstanden Formeln wie: Cl — O — O — O — Cl für Chlortrioxyd und Cl — O — O — H für die zugehörige Säure, sowie die oben bereits mitgetheilten Formeln der schwefligen Säure und der Schwefelsäure. Die Berechtigung der Annahme ketten- oder ringförmiger Bindung in solchen

Verbindungen, wie die vorliegenden, soll nunmehr untersucht werden.

Nach Kekulés Vorschlag[1]) nimmt man allerdings im Benzol und dessen Derivaten eine ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome an, eine Annahme, die um so leichter und allgemeiner Verbreitung gefunden hat, als die Eigenschaften des Benzols durch sie in befriedigender Weise erklärt werden. Besonders führte Kekulé als Grund für seine Hypothese an, dass »bei tiefer greifenden Reactionen zwar häufig ein Theil der Kohlenstoffatome aromatischer Substanzen in Form einer Verbindung aus der Klasse der Fettkörper eliminirt wird, aber das Hauptprodukt immer aromatisch ist, und mindestens sechs Atome Kohlenstoff enthält«. Und wie diese Unangreifbarkeit des Benzolkerns zur Annahme einer ringförmigen Bindung seiner Kohlenstoffatome geführt hat, so können wir uns umgekehrt nicht leicht einen Atomring denken, der sich nicht nach aussen hin abgeschlossen und von geringer Reactionsfähigkeit zeigte.

Wie verhalten sich dagegen diese angeblichen Schwefel-Sauerstoffringe? SO_2, ein kräftiges Reductionsmittel, nimmt leicht Sauerstoff auf, wobei also der Ring der Atome zur Aufnahme des neuen Gefährten sich öffnen und nach dessen Eintritt wieder schliessen müsste. SO_3 dagegen vereinigt sich höchst energisch mit Wasser, wobei, da nun zwei einwerthige Atome in die Verbindung eintreten, der Ring sich in eine Kette verwandeln müsste, Reactionen, die offenbar der Annahme einer ringförmigen Atombindung durchaus nicht günstig sind.

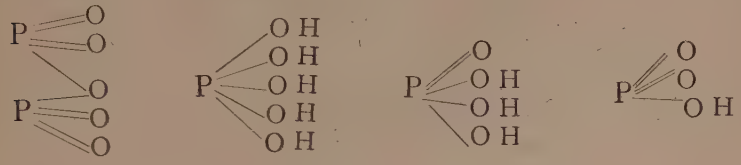
Aber auch gegen die kettenförmige Bindung erheben sich manche Bedenken. Bei Bildung der Hydrate der

[1]) Bulletin de la Soc. chim. 1865, 98. Zeitschr. f. Chemie 1865, 176 Ann, Ch. Ph. 137, 129 Lehrb. der organ. Ch. II § 1587 ff.

Metalloxyde nämlich pflegt jedes Sauerstoffatom des zu Grunde liegenden Oxyds sich unter Eintritt von Wasser in das Molecül in zwei Hydroxylgruppen zu verwandeln. Es sind dann so viel Hydroxylgruppen im Molecül vorhanden, als das Metall, mit dem sie verbunden sind, Affinitätseinheiten besitzt, und offenbar ist jede Hydroxylgruppe unmittelbar mit dem Metallatom verbunden. Bei einzelnen Säuren nun findet sich analoge Zusammensetzung, wenigstens in den Salzen z. B. der normalen Kieselsäure SiO_4H_4; bei den meisten aber enthält das Hydrat weniger Sauerstoff- und Wasserstoffatome, als man nach obiger Regel vermuthen sollte. Das Säurehydrat enthält dann ausser den Hydroxylgruppen noch Sauerstoffatome. Ebenso nun, wie bei der Fällung des Silberoxydhydrates aus den Salzen sogleich eine Zerlegung in Oxyd und Wasser eintritt, indem das Hydrat nicht existenzfähig ist oder die Bedingungen für seine Existenz noch nicht aufgefunden sind, ebenso scheinen mir auch die normalen Hydrate der meisten Säuren nicht zu Stande zu kommen, und an deren Stelle Anhydridsäuren zu treten. Es spricht für diese Ansicht entschieden die Thatsache, dass von der Ueberchlorsäure ausser dem gewöhnlichen Hydrate ClO_4H auch noch die höheren Hydrate ClO_5H_3 und ClO_6H_5 bekannt sind, und wahrscheinlich selbst das normale Hydrat ClO_7H_7, existirt[1]). Ich gebe danach unbedenklich den normalen Hydraten der Sauerstoffsäuren Formeln, wonach doppelt soviel Hydroxylgruppen mit den betreffenden Metalloidatomen unmittelbar verbunden sind, als das Anhydrid Sauerstoffatome enthält. Haben daher die Anhydride die Formeln SO_3, N_2O_5 und J_2O_7 so kommen den normalen Hydraten die Formeln $S(OH)_6$, $N(OH)_5$ $J(OH)_7$ zu. Es findet dann offenbar weder in den normalen

[1]) Roscoe Ann. Ch. Ph. 121, 346.

Hydraten, noch in den Anhydridsäuren, noch auch in den eigentlichen Anhydriden kettenförmige Bindung der Sauerstoffatome unter einander statt. Zur Veranschaulichung möge ein Beispiel dienen, die Structurformeln des Oxyds und der Hydroxyde des Phosphors:

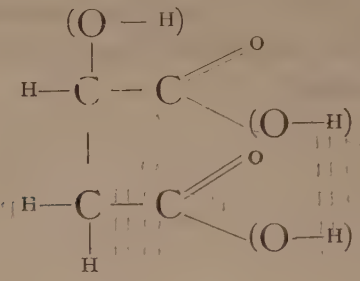


P_2O_5.	$P(OH)_5$	$PO(OH)_3$	$PO_2(OH)$
Phosphorpentoxyd.	normale Phosphorsäure.	Orthophosphorsäure.	Metaphosphorsäure.

Es ergiebt sich aus dieser Betrachtungsweise zugleich die Möglichkeit, aus dem Oxyd eines Elementes unmittelbar dessen Werthigkeit abzuleiten.

Noch einen anderen Grund habe ich gegen die Annahme kettenförmiger Bindung der Sauerstoffatome unter einander anzuführen. In der organischen Chemie, die Gelegenheit zu zuverlässigen Beobachtungen über die Atomverkettung bietet, verketten sich stets nur die den Typus der Atomgruppen bedingenden Atome mit einander, so dass wir genau genommen niemals Ketten von Einzelatomen, sondern immer nur solche von Atomgruppen haben. Wir können solche Ketten immer auch als durch Substitution aus einfacheren Gruppen abgeleitet denken, wie sie ja auch durch Substitution dargestellt werden können. Wird ein mehrwerthiges Atom in eine Gruppe eingeführt, so richtet es seine sämmtlichen Bindekräfte gegen das den Gruppentypus bedingende Element. Eine zusammengesetztere organische Verbindung, über deren Structur kein Zweifel sein kann, die Aepfelsäure, möge als Illustration dienen. Die Formel derselben ist folgende, wobei die den Typus der Gruppen

constituirenden Atome durch grössere Schrift bezeichnet sind:



Legen wir nun den Massstab unserer aus der organischen Chemie gewonnenen Erfahrung an diejenige Formel, die nach Voraussetzung kettenförmiger Bindung der Sauerstoffatome dem Chlortrioxyd zukäme:

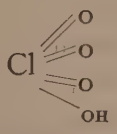
$$Cl — O — O — O — Cl.$$

so würde sich dieselbe nur durch die Annahme erklären lassen, dass in einem Wassermolecül (H–O–H) beide Wasserstoffatome durch Hydroxylgruppen ersetzt wären (H-O-O-O-H) und für jedes Hydroxylwasserstoffatom ein Chloratom eingetreten wäre, eine Substitution für die jede Analogie fehlt, wie überhaupt Niemand ernstlich an eine solche Ableitung des Chlortrioxyds vom Wasser denken wird. Ist aber diese Ableitung unzulässig, so bleibt nur die Möglichkeit, übrig, dass der Verbindungstypus hier durch das Chlor selbst bedingt ist und somit, da Atomgruppen nicht vorhanden sind, jedes Sauerstoffatom mit beiden Affinitäten unmittelbar am Chlor gebunden ist.

Nehmen wir nun nach den oben vorgetragenen Grundsätzen an, dass die Werthigkeit der Metalloidatome aus den Oxyden resp. Hydraten abgeleitet werden kann, so würden für die Halogene sowohl, als auch für Schwefel, Phosphor und ihre Gruppenverwandten zwischen

verschiedenen Werthen zu wählen sein, so dass also die nächste Aufgabe wäre, zu entscheiden, ob ein Grund vorliegt, die in den höheren Verbindungen zu Tage tretende Werthigkeit nicht als die normale anzuerkennen.

Da es sich mir in vorliegender Arbeit nicht darum handelt, die Werthigkeitsbeziehungen jedes einzelnen Elementes klar zu stellen, sondern da ich nur zur Feststellung der dabei anzuwendenden Grundsätze ein Scherflein beitragen möchte, so greife ich ein Beispiel heraus. Diejenige Verbindung, in der das Chlor die grösste Zahl von Affinitätseinheiten äussert, ist die Ueberchlorsäure ClO_4H, der nach Obigem folgende Structurformel eigen ist:



so dass das Chlor in ihr siebenwerthig erscheint. Zugleich ist die Ueberchlorsäure die beständigste Sauerstoffverbindung des Chlors. Es liegt also kein Grund vor, anzunehmen dass diese Verbindung eine übersättigte sein sollte. Ebenso finden wir Brom und Jod in den höchsten Sauerstoffverbindungen siebenwerthig, Schwefel sechswerthig, während Phosphor, Stickstoff, Arsen und Antimon sich ebenso wie, z. Th. wenigstens, in den höheren Chlorverbindungen fünfwerthig erweisen.

Wir kommen nun zu der Frage, ob den Elementen in den niedrigeren Verbindungen immer dieselbe Werthigkeit zugesprochen werden kann, wie in den höheren, d. h. ob die ersteren als ungesättigte betrachtet werden können. Ohne Zweifel ist das in allen den Fällen zulässig, wo die niedrigere Verbindung leicht durch Aufnahme neuer Atome in die höhere übergeht. So wird man z. B. kein Bedenken

tragen, SO_2 für ungesättigt zu erklären, da diese Verbindung sich leicht zu SO_3, resp. SO_4H_2 oxydirt, ebenso PCl_3 und $SbCl_3$, die sich durch Aufnahme von Cl_2 in PCl_5 und $SbCl_5$ verwandeln. Auch einige andere Verbindungen wird man zu den ungesättigten rechnen können, die sich zwar nicht durch solche Atome, wie sie bereits in der Verbindung vorhanden sind, wohl aber durch andere zu höheren Verbindungen ergänzen. Es gehört dahin die Umwandlung von NH_3 durch Aufnahme von Halogenwasserstoffen in NH_4Cl, NH_4Br etc.; sowie die Bildung von PH_4J aus PH_3 und HJ. Wir müssen uns diese Fälle so erklären, dass wegen der geringen qualitativen Affinität zwischen beiden componirenden Elementen die quantitative Affinität nicht völlig zur Geltung kommt [1]). Es ist sehr wohl denkbar und selbst wahrscheinlich, dass ein Atom, wenn es mit Atomen eines anderen Elements, zu denen es wenig Verwandtschaft hat, in Verbindung tritt, nicht alle seine Bindekräfte zur Wirkung bringt und dadurch minderwerthig erscheint. Tritt dann noch ein andersartiges Atom oder Gruppe dazu, so können die sozusagen schlafenden Kräfte geweckt werden und das Atom seine volle Werthigkeit äussern. Vortreffliche Beispiele hierfür bilden, wie L. Meyer [2]) zeigt, die Verbindungen des Arsens mit Chlor und organischen Radicalen, in denen das sonst nur 3 Chloratome bindende Arsen fünf Affinitäten zeigt. So in der Chlor-Verbindung des Arsenphenylchlorürs, die wahrscheinlich die Formel $As(C_6H_5)Cl_4$ [3]) sowie im Trichlorkakodyl $As(CH_3)_2Cl_3$ [4]) und im Arsenmonomethyltetrachlorid

[1]) Erlenmeyer, Zeitschr. f. Ch. u. Ph. 7, 629. Vgl. Meyer, Mod. Theor. 255.
[2]) Mod. Theor. 270 f.
[3]) Michaëlis, Berl. Ber. 8,1316.
[4]) Baeyer, Ann. Ch. Ph. 107,267.

$As(CH_3)Cl_4$,[1]) welche letztere Verbindung allerdings nur bei sehr niedriger Temperatur existirt.

Eine Anzahl anderer Verbindungen aber will sich diesem Interpretationsversuch nicht fügen. In den Verbindungen der Halogene mit Wasserstoff zeigen sich dieselben so entschieden einwerthig, dass es ganz undenkbar ist, diese Verbindungen aus einer andern Werthigkeit der Halogenatome zu erklären und ebenso ist der Schwefel im Schwefelwasserstoff so entschieden zweiwerthig, dass wir ihm in dieser Verbindung unmöglich dieselbe Werthigkeit zuschreiben können, wie im Schwefeltrioxyd.

Können wir also in diesen Verbindungen die constante Werthigkeit der Elemente nicht aufrecht erhalten, so wäre wenigstens der Versuch zu machen, die Grenzen festzustellen innerhalb deren sie wechselt. In dieser Richtung ist von Lothar Meyer[2]) ein Versuch gemacht worden. Bei Vergleichung der Verbindungen von Chlor, Brom, Jod und Schwefel mit Sauerstoff und (beim Schwefel) Chlor einerseits und mit Wasserstoff und Metallen andrerseits kommt er zu dem Resultat, dass die aufgezählten Metalloide sich gegen positive Elemente anders verhalten als gegen negative, eine Bemerkung, die man als richtig wird anerkennen müssen, wenn man vielleicht auch die Hineinziehung der electrischen Eigenschaften der Elemente nicht wird billigen können. Es liegt keine Veranlassung mehr vor, electrischen Kräften in der Chemie einen besonderen Einfluss zu zuschreiben. Während im Allgemeinen die electrisch entgegengesetzten Elemente sich verbinden, die gleichartigen dagegen einander vertreten können, tritt in organischen Verbindungen das stark electronegative Chlor für den positiven

[1]) Baeyer. Ann. Ch. Ph. 107, 274.
[2]) Mod. Theor. § 137 ff.

Wasserstoff ein, und was die analytischen und synthetischen Wirkungen des electrischen Funkens und Stromes betrifft, so weiss man, seit man durch Devilles[1]) Untersuchungen die Dissociation kennen gelernt hat, dass dieselben sich nicht wesentlich von denen der Wärme unterscheiden.

Es scheint demnach gerathener, der beobachteten Gesetzmässigkeit einen Ausdruck zu geben, der keinen verfrühten Erklärungsversuch einschliesst. Einen derartigen Ausdruck finden wir im Sprachgebrauche der Chemie bereits vor. Man spricht von Chlorverbindungen des Eisens, von Sulfiden der Metalle, dagegen von Sauerstoffverbindungen des Schwefels und des Chlors, und giebt damit offenbar der Vorstellung Ausdruck, dass in den ersteren Fällen die Grundlage der Verbindungen die Metalle sind, in den letzteren Fällen Schwefel und Chlor. Diese, die Grundlage der Verbindungen, zunächst die Oxyde, bildenden Elemente nannte bereits Lavoisier[2]) Radicale oder Basen, und auch Berzelius[3]) fand, dass in der unorganischen Chemie alle oxydirten Körper ein einfaches Radical haben.

Behalten wir diesen Ausdruck bei, so finden wir, dass einzelne Elemente, die sowohl selbst Radicale sein können, als auch sich mit anderen Radicalelementen verbinden, im ersteren Falle, eine andere Werthigkeit äussern, als im letzteren. Eine Betrachtung der wichtigsten Metalloide von diesem Gesichtspunkt aus ergiebt folgendes Resultat.

Der Wasserstoff ist immer einwerthig (möglichenfalls auch immer Radical.)

Die Halogene sind als Radicale siebenwerthig. Wegen

[1]) Comptes rend. 56, 195, 322, 729.
[2]) Traité élémentaire de chimie 1793
[3]) Lehrbuch der Chemie 2 Aufl, I. 544.

ihrer geringen Affinität zum Sauerstoff sind jedoch die höheren Oxyde z. Theil nicht existenzfähig und die Sauerstoffverbindungen überhaupt leicht zersetzbar. In Verbindung mit anderen Radicalelementen, mit Metallen und Wasserstoff, sind sie einwerthig.

Der Sauerstoff ist immer zweiwerthig. Er scheint niemals Radical zu sein, da auch im Wasser der durch Metall vertretbare Wasserstoff als das Radical zu betrachten ist.

Schwefel ist als Radical sechswerthig; die Chloride desselben, sowie SO_2 sind ungesättigte Verbindungen. In Verbindung mit anderen Radicalen, mit Wasserstoff und Metallen, ist er zweiwerthig.

Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon sind als Radicale fünfwerthig. Die höheren Sauerstoff und Chlorverbindungen sind wegen geringer qualitativer Affinitäten theils nicht existenzfähig, theils leicht zersetzbar. Dass Verbindungen wie $AsCl_3$ als ungesättigte betrachtet werden können, ist oben bereits gezeigt worden. — Für die Wasserstoffverbindungen möchte sich folgende Anschauungsweise empfehlen. In NH_3, PH_3 etc. ist Wasserstoff das Radical und in diesem Falle sind die Elemente der Stickstoffgruppe dreiwerthig, tritt jedoch ein Halogenatom hinzu, so werden N, P, As zu Radicalen und müssen dann fünfwerthig sein. Der Kohlenstoff ist immer vierwerthig.

Da ich mir, wie schon erwähnt, nicht vorgenommen hatte, die Werthigkeit aller einzelnen Elemente festzustellen, sondern nur Etwas zur Entscheidung der Frage nach wechselnder oder constanter Werthigkeit und zur Bestimmung der Grenzen, innerhalb deren die Werthigkeit wechseln kann, beizutragen, so glaube ich meiner Aufgabe in Vorstehendem genügt zu haben.

Ueber einige Derivate

des

Para-Tolylphenylketons.

Schon seit langer Zeit hat die Körperklasse der Ketone die Aufmerksamkeit und das Interesse der Chemiker auf sich gezogen und beständig sind einzelne Glieder derselben Gegenstand der Untersuchung gewesen. Als ich daher auf Veranlassung des Herrn Professor Zincke begann, mich dem näheren Studium des Para-Tolylphenylketons zu widmen, lagen bereits die Resultate jahrelanger Forschungen über die Eigenschaften und Reactionen einzelner Ketone der Fettreihe und der aromatischen Reihe vor; es war bereits eine Strasse zur genauen Kenntniss dieser Verbindungen angelegt, deren Hauptstationen ausser durch den Ausgangspunkt das Aceton $CH_3 - CO - CH_3$, durch das Butylmethylketon $C_4H_9 - CO - CH_3$ als erstes gemischtes und das Benzophenon $C_6H_5 - CO - C_6H_5$ als erstes aromatisches Keton bezeichnet werden.

Bevor ich mit der Mittheilung meiner Untersuchungen beginne, sei es mir gestattet, diesen Entwickelungsgang kurz zu skizziren.

Naturgemäss musste das Dimethylketon oder Aceton zuerst die Aufmerksamkeit auf sich ziehen, da dasselbe sich bei der trocknen Destillation zahlreicher organischen Verbindungen bildet. Obgleich es in Folge dessen bereits von Alters her bekannt war, so gelang doch die Feststellung seiner Constitution erst ziemlich spät. Seine Zusammensetzung

wurde analytisch von Liebig [1]) bestimmt und ihm die Formel C_3H_3O zugeschrieben. Die Bildung des Acetons bei Erhitzen des essigsauren Alkali fand ihre richtige Erklärung durch Williamson [2]), der die Vermuthung aufstellte, es würde in einem Molecül $C_2H_3O_2K$ Methyl durch Kaliumhyperoxyd, CH_3 durch KO ersetzt, oder C_2H_3O durch CKO_2. Die experimentelle Bestätigung für seine Vermuthung brachte Williamson bei, indem er aus essigsaurem Natrium und valeriansaurem Kalium durch trockne Destillation das Butylmethylketon, $C_4H_9 - CO - CH_3$ darstellte. Gerhardt [3]) bezeichnete die Acetone als Aetherarten der Aldehyde und gab dem Aceton die Formel $\left\{\begin{matrix} C_2H_3O \\ CH_3 \end{matrix}\right.$. Zu demselben Resultate gelangte, wie es scheint unabhängig von Gerhardt, Städeler [4]), sowie auch Chancel [5]) und Löwig [6]).

Glänzenden experimentellen Beweis für die Vermuthung über die Molecularstructur des Acetons nach einer Methode, auf die bereits Chiozza [7]) aufmerksam gemacht hatte, lieferte, ohne von Chiozza's Vermuthung Kenntniss zu haben, Freund [8]), der durch directe Synthese aus den Zinkverbindungen der Alkoholradicale und den Chloranhydriden der Säuren zunächst das Acetyläthyl oder Methyläthylketon $CH_3-CO-C_2H_5$ (aus $CH_3.CO.Cl$ und $(C_2H_5)_2Zn$) und weiterhin eine Reihe anderer Ketone darstellte. Wenn,

---

[1]) Ann. Ch. Ph. 1,233.
[2]) Ann. Ch. Ph. 81,86.
[3]) Ann. Ch. Ph. 83,116.
[4]) Ann. Ch. Ph. 111,287.
[5]) Journ. d. Pharm. XIII, 468.
[6]) Poggend. Ann. L,299.
[7]) Ann. Ch. Ph. 85,233.
[8]) Ann. Ch Ph. 118,2.

wie es ja nicht anders denkbar ist, die Reactionen nach folgender Formel verliefen:

$$R_2 Zn + 2 R' CO Cl = 2 R. CO. R' + Zn Cl_2,$$[1])

so war damit die Frage nach der Constitution der Acetone zu Gunsten der Williamson-Gerhardt'schen Ansicht entschieden.

Ein den Benzolrest enthaltendes Keton, das Benzoyläthyl oder Phenyläthylketon, $C_6 H_5. CO. C_2 H_5$, wurde bereits von Freund in unreinem Zustande und gleichzeitig rein von Kalle[2]) dargestellt.

Als erstes ausschliesslich der aromatischen Reihe angehöriges Keton stellte Péligot[3]) durch Destillation von benzoësaurem Calcium das Benzophenon ($C_6 H_5. CO. C_6 H_5$) dar. Die Gewinnung derselben Verbindung nach der der Darstellung des Acetons aus Zinkmethyl und Acetylchlorid analogen Methode wurde durch Otto[4]) ausgeführt, welcher das Benzophenon aus Benzoylchlorid und Quecksilberdiphenyl erhielt.

Zincke[5]) erhielt bei Oxydation von Diphenylmethan mit Chromsäuremischung einen dem Benzophenon chemisch gleichen, in Krystallisation und Schmelzpunkt verschiedenen Körper, der sich jedoch leicht in gewöhnliches Benzophenon verwandelte und somit nur physikalisch von demselben verschieden war. Endlich wurde von Mertz und Kollarits eine fernere Methode zur Darstellung des Benzophenons und anderer aromatischer Ketone aufgefunden, nämlich Erhitzen

---

[1]) R und R' bezeichnen hier beliebige einwerthige Alkoholradicale. Freund nimmt folgende Formel an:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} CH_3 \\ Zn \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ CH_3 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} Zn \\ Cl \end{matrix}\right\}$$ indem er Zn = 32,5 setzt.

[2]) Ann. Ch. Ph. 119,165.

[3]) Ann. Ch. Ph. 12,39.

[4]) Ber. d. D. chem. Ges. 1870,197.

[5]) Ann. Ch. Ph. 159, 377 ff.

aromatischer Säuren und Kohlenwasserstoffe mit P_2O_5. Es wurde so zunächst aus Benzol und Benzoësäure das Benzophenon erhalten.

Die neueste Zeit hat uns noch eine Reaction kennen lehren, nach der aromatische Ketone entstehen, nämlich durch Zusammenwirken der Chloranhydride der Säuren mit den Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Diese ausgezeichnete Methode zur Synthese von Ketonen scheint berufen, alle übrigen zu verdrängen.

Das Tolylphenylketon $C_6H_5 . CO . C_6H_4 . CH_3$ ist zuerst von Zincke[1]) aus Benzyltoluol $C_6H_5 . CH_2 . C_6H_4 . CH_3$ durch Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhalten worden. Dasselbe stellte eine gelbe, aromatischriechende bei ca. 310° siedende Flüssigkeit dar, die von ihrem ersten Darsteller Methylbenzophenon genannt wurde. Mertz und Kollarits[2]), die ihre oben mitgetheilte Synthese aromatischer Ketone auch auf diese Verbindung anwendeten, erhielten zunächst ebenfalls ein Oel, aus dem jedoch ein Theil später krystallinisch sich abschied. Das feste Keton wurde mit Natronkalk destillirt und dadurch in Benzol und Paratoluylsäure zerlegt, womit erwiesen war, dass das feste Tolylphenylketon Para-Tolylphenylketon ist. Zu diesem Resultat gelangte auch Radziszewski,[3]) indem er durch Destillation von para-toluylsaurem Calcium mit benzoësaurem Calcium Parabenzoyltoluol und bei Oxydation dieses Reactionsproductes Parabenzoylbenzoësaure erhielt. Von anderen[4]) angestellte Oxydationsversuche bewiesen

---

[1]) Ber. d. D chem. Ges. IV, 514.

[2]) Ber. d. D. chem. Ges. VI, 536.

[3]) Ber. d. D. chem. Ges. VI, 810.

[4]) Behr und van Dorp, Ber. d. D. chem. Ges. VIII, 17. Botering, Inaug. Diss. Jena 1875.

dasselbe, dass nämlich die Seitengruppen des festen Ketons die para-Stellung haben; das flüssige Keton dagegen erwies sich als ein Gemenge der Ortho- und Metaverbindung [1]).

Aus dem festen Para-Tolylphenylketon haben Zincke und Plaskua [2]) drei Nitrosubstitutionsprodukte erhalten von den Formeln:

$(C_6 H_4 . NO_2)$ CO . $C_6 H_4 CH_3$; $(C_6 H_4 NO_2)$ — CO — $(C_6 H_3 NO_2) . CH_3$ und $C_6 H_3 (NO_2)_2 - CO - (C_6 H_3 NO_2 . CH_3)$ und endlich studirte Thörner dasselbe in verschiedenen Beziehungen, Untersuchungen, auf die wir später noch zurückzukommen gedenken.

Ein neues Interesse gewann das Tolylphenylketon, und Veranlassung zu neuen Untersuchungen über diese Verbindung bot sich dar, nachdem es gelungen war, die richtige Erklärung für das Desoxybenzoin und die übrigen Körper der sogenannten Hydrobenzoinreihe aufzufinden. Es sind dies ausser dem genannten Desoxybenzoin von der empirischen Formel $C_{14} H_{12} O$ das Benzoin $C_{14} H_{12} O_2$, das Hydrobenzoin $C_{14} H_{14} O_2$ und das Benzil $C_{14} H_{10} O_2$, sowie die Benzilsäure $C_{14} H_{12} O_3$.

Selten hat es so viel Schwierigkeiten bereitet, die wahren Beziehungen der Glieder einer Reihe verwandter Körper aufzudecken, wie hier. Mit grossem Scharfsinn ist nach den rationellen Formeln dieser Verbindungen geforscht, und sehr von einander abweichende Formeln sind aufgestellt worden von Limpricht und Schwanert [3]), Städeler [4]), Grimaux [5]), Kekulê [6]) und Zincke [7]) in denen

---

[1]) F. Rotering l. c.
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. VII, 882.
[3]) Ber. d. D. chem. Ges. II, 135.
[4]) Ann. Ch. Ph. 151,45.
[5]) Ber. d. D. chem. Ges. II, 280.
[6]) Ber. d. D. chem. Ges. II, 610.
[7]) ibid IV, 836.

theilweise richtige Auffassungen zu Tage traten, besonders in Bezug auf das Hydrobenzoin, dem bereits von Kekulé und Zincke die ihm in Wahrheit zukommende Formel beigelegt wurde. Die chemische Natur des Desoxybenzoins als Keton wurde von Radziszewski[1]) vermuthet und der Beweis für diese Vermuthung durch Synthese des Desoxybenzoins aus benzoësaurem und phenylessigsaurem Calcium erbracht. Die von Radziszewski aufgestellten Formeln sind folgende:

C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5
|	|	|	|
CH . OH	CH . OH	CH_2	CO
|	|	|	|
CO	CH . OH	CO	CO
|	|	|	|
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5
Benzoin	Hydrobenzoin	Desoxybenzoin	Benzil

Diesen wurde später die Formel der Benzilsäure[2]) hinzugefügt:

$(C_6H_5)_2$
|
C — OH
|
CO . OH

Diese später auch von Zincke[3]) als richtig anerkannten und begründeten Formeln haben jetzt ziemlich allgemeine Geltung gewonnen. Es ist also das Desoxybenzoin ein Keton, welches sich vom Tolylphenylketon nur dadurch unterscheidet, dass in ersterem die Benzoylgruppe ein Wasserstoffatom der Seitenkette des Toluol, in letzterem ein Wasserstoffatom des Benzolkerns desselben vertritt, wie

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. VI, 489.
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. VIII, 758.
[3]) Ber. d. D. chem. Ges. IX, 1771.

die Vergleichung der Structurformeln der beiden Körper deutlich zeigt:

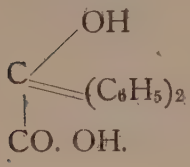
C_6H_5	CH_3
|	|
CH_2	C_6H_4
|	|
CO	CO
|	|
C_6H_5	C_6H_5
Desoxybenzoin	Tolylphenylketon.

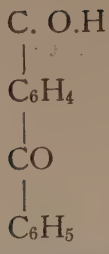
Es lag also die Vermuthung nahe, es müsse sich aus dem Tolylphenylketon eine der Hydrobenzoinreihe analoge Verbindungsreihe darstlleen lassen, deren Formeln wir zur Vergleichung anführen wollen.

Dezoxybenzoin	Tolylphenylketon.
C_6H_5	CH_3
|	|
CH_2	C_6H_4
|	|
CO	CO
|	|
C_6H_5	C_6H_5
Benzoin	
C_6H_5	$CH_2.OH$
|	|
$CH.OH$	C_6H_4
|	|
CO	CO
|	|
C_6H_5	C_6H_5
Hydrobenzoin	
C_6H_5	$CH_2.OH$
|	—
$CH.OH.$	C_6H_4
|	|
$CH.OH$	$CH.OH$
|	|
C_6H_5	C_6H_5

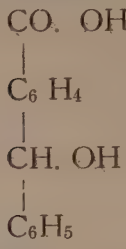
Benzil

Benzilsäure.





Benzhydrylbenzoësäure.



Von den Gliedern dieser Reihe waren ausser dem ersten, dem Tolylphenylketon, die Benzhydrylbenzoësäuren bereits bekannt, die dem Benzoin, dem Hydrobenzoin und dem Benzil isomeren dagegen noch darzustellen. Unter diesen hatte ich zur Darstellung und Untersuchung zunächst die Isomeren des Benzoins und Hydrobenzoins ins Auge gefasst, sowie einen secundären Alkohol, den ich durch Einführung von 2 Wasserstoffatomen in die CO-gruppe zu erhalten hoffte, und dem also die Formel $C_6H_5 - CH.OH - C_6H_4 - CH_3$ zukommen musste. Ausserdem gedachte ich die 3 Bromsubstitutionsproducte $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_2.Br.$; $C_6H_5.CO.C_6H_4.CHBr_2$ und $C_6H_5.CO.C_6H_4.CBr_3$ darzustellen und zu studiren.

Darstellung des Para-Tolylphenylketons.

Da beim Beginne meiner Arbeit die Methode von Friedel zur Darstellung von Ketonen mittelst $Al_2 Cl_6$ noch nicht bekannt war, so konnte zur Gewinnung des Para-Tolylphenylketons nur diejenige Methode in Anwendung kommen, die sich bis dahin als die ergiebigste bewährt hatte, nämlich die von Mertz und Kollarits angegebene.[1])

Je 100 grm. Phosphorsäureanhydrid, 60 grm. Benzoësäure und 100 grm. Toluol wurden mit einem geeigneten Zusatz von Sand in Röhren vertheilt, welche zugeschmolzen und 8—10 Stunden hindurch einer Temperatur von 200—220° C. ausgesetzt wurden.

Die Reaktionsprodukte wurden von den festen Rückständen, Sand und Phosphorsäureanhydrid abgegossen, und demnächst das überflüssige Toluol abdestillirt. Der stark braun gefärbte Rückstand wurde durch Destillation von unzersetzter Benzoësäure und von den braunen Producten weitergehender Zersetzung befreit und das reine, bei ca. 310° siedende Destillat schied sich bald in einen festen und einen flüssigen Theil. Von ersterem wurde die Flüssigkeit abgegossen, und die anhaftenden Reste derselben von den Krystallen durch Abwischen mit Fliesspapier entfernt. Nachdem darauf die Krystalle mit Petroleumäther unter Absaugen abgewaschen, wurden sie durch Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol gereinigt. Aus der abgegossenen Flüssigkeit, die, wie oben erwähnt, hauptsächlich aus Ortho-Tolylphenylketon, nebst kleinen Mengen der isomeren Metaverbindung besteht, wurden durch fractionirte Destillation auch noch erhebliche Mengen festen Paraketons gewonnen.

[1]) Berl. Ber. VI. 536.

I.

Einführung von Brom in die Methylgruppe des Para-Tolylphenylketons.

Da nach den bisherigen Erfahrungen die Substitution von Halogenatomen in den Seitenketten der aromatischen Verbindungen in der Wärme erfolgt, während dieselben in der Kälte in den Benzolkern einzutreten pflegen, da ferner W. Thörner[1]) durch Einleiten von Chlor in erwärmtes Tolylphenylketon 3 Chlorsubstitutionsprodukte erzielt hatte, nämlich das Parabenzoylbenzylchlorid C_6H_5. CO. C_6H_4. CH_2 Cl, das Parabenzoylbenzylenchlorid C_6H_5. CO. C_6H_4. CH. Cl_2 und das Parabenzoylbenzotrichlorid C_6H_5. CO. C_6H_4. C Cl_3, so war zu erwarten, dass nach analoger Methode auch die drei analogen Bromide C_6H_5 CO-C_6H_4 CH_2 Br, C_6H_5 CO. C_6H_4. $CHBr_2$ und C_6H_5 CO. C_6H_4. CBr_3 entstehen müssten.

a. Das Benzoylbenzylbromid.

C_6H_5. CO. C_6H_4. CH_2. Br.

Es wurden 10 grm. Para-Tolylphenylketon in Arbeit genommen und die berechnete Brommenge mittelst eines wenig geöffneten Scheidetrichters langsam eingeträufelt.

---

[1]) Berl. Ber. IX, 482.

Eine Reaction erfolgte mit grosser Lebhaftigkeit und unter Entwicklung von HBr, als der Kolben im Oelbade auf ca 130° erhitzt wurde. Es wurde während der ganzen Operation dafür gesorgt, dass die Temperatur des Oelbades zwischen 130° und 140° blieb. Da nach Verbrauch des abgewogenen Bromquantums die Substanz ungefähr die theoretische Gewichtszunahme erfahren hatte, so wurde die Operation eingestellt und das Reactionsproduct zur Entfernung von etwa gelöstem Br. und HBr. eine Zeitlang auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Abkühlen erstarrte dasselbe bald. Aus der Lösung der festen Masse in kochendem Alkohol krystallisirten alsbald lange farblose Nadeln, die bei weiterem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel sich in deutlich monokline, ziemlich grosse Prismen verwandelten. Der Schmelzpunkt der gereinigten Substanz lag bei 112—113° C.

Als noch vortheilhafter für die Darstellung des Para-Benzoylbenzylbromids erwies sich ein etwas abgeändertes Verfahren, nämlich die Einwirkung von dampfförmigem Brom auf geschmolzenes Para-Tolylphenylketon. In allem Uebrigen wurde ebenso verfahren, wie vorher; es wurde im Oelbade während des Einleitens der Bromdämpfe auf 130—140° C erwärmt, nachdem die Reaction beendet das Product eine Zeitlang auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erstarren aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Es schieden sich hierbei gleich aus der ersten Lösung Krystallnadeln in grosser Menge aus, die bei 112—113° C, dem Schmelzpunkt des reinen Bromids, schmolzen. Ein verhältnissmässig geringer Theil bedurfte zur Reinigung des Umkrystallisirens.

Das Monobromid löst sich mässig in Alkohol, Aether, Toluol und Schwefelkohlenstoff, leichter in Benzol und den

vorgenannten Lösungsmitteln in der Hitze, ziemlich leicht in Chloroform.

Der Schmelzpunkt liegt, wie erwähnt bei 112—113° C.

Bei den mit der getrockneten Substanz vorgenommenen Analysen ergaben sich folgende Zahlen:

I Brombestimmung nach Carius.

0,3345 grm. Substanz ergaben
0,2297 grm. Ag. Br.
entsprechend 0,0978 grm. Br.
= 29,2 % Br.

II Verbrennung.

0,1034 grm. Substanz ergaben
0,0495 grm. H_2O
entsprechend 0,0055 gr. H
= 5,3 % H.
und 0,2348 grm. CO_2
entsprechend 0,064 grm. C
= 61,89 % C.

III Verbrennung.

0,2362 grm. Substanz ergaben
0,5343 grm. CO_2
entsprechend 0,1457 grm. C.
= 61,64 % C
und 0,0934 grm. H_2O
entsprechend 0,01038 grm. H
= 4,39 %.

Berechnet nach der Formel	Gefunden.			
$C_6H_5—CO—C_6H_4—CH_2Br$.	I	II	III	
29,09 % Br.	29,2			% Br.
4,0 % H.	—	5,3	4,39	% H.
61,09 % C	—	61,89	61,64	% C.

b. Das Parabenzoylbenzylenbromid.

$C_6H_5—CO—C_6H_4—CH.\ Br_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 9,8 grm. Para-Tolylphenylketon auf dem Oelbade allmählig erwärmt und, wie bei der Darstellung des Monobromides Bromdampf in die geschmolzene Substanz eingeleitet. Nachdem längere Zeit auf 130—140° C. erwärmt war und bei dieser Temperatur die Reaction nachgelassen hatte, wurde die Temperatur allmählig gesteigert, wobei sich herausstellte, dass bei 165° C. die Reaction wieder lebhafter wurde, und ruhige Bromwasserstoffentwicklung stattfand. Es wurde deshalb während des weiteren Einleitens von Bromdämpfen die Temperatur von 165 — 170° C. beibehalten. Nachdem die erforderliche Gewichtszunahme eingetreten war, wurde die Substanz eine Zeitlang auf dem Wasserbade erwärmt und dann in heissem Alkohol aufgenommen in dem sie sich sehr leicht löste. Aus diesem Lösungsmittel schied sich das Reactionsproduct in glänzenden Blättchen aus, die nach mehrfachem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt 107—108° C. zeigten. Als besseres und bequemeres Reinigungsmittel stellte sich Fällung mittelst Wasser aus alkoholischer Lösung und nachfolgendes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol heraus.

Verbrennungsanalysen konnten mit diesem Körper leider nicht vorgenommen werden, zwei Brombestimmungen jedoch, von denen die erste mit nicht ganz reiner Substanz vorgenommen wurde, scheinen zur Genüge zu beweisen, dass der von mir dargestellte Körper das Parabenzoylbenzylenbromid ist.

Derselbe krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen. Er löst sich sehr leicht in Aether, leicht in heissem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol.

Schmelzpunkt 107—108° C.

Bei den nach der Carius'schen Methode vorgenommenen Brombestimmungen ergaben sich folgende Zahlen:

I

(Analyse der nicht vollständig gereinigten Substanz)

0,1116 grm. Substanz ergaben:
0,1131 grm. Ag. Br.
entsprechend 0,048 grm. Br.
= 43,1 % Br.

II

0,108 grm. reine Substanz ergaben:
0,11412 grm. Ag. Br.
entsprechend 0,0485 grm. Br.
= 44,9 %.

Berechnet auf die Formel	Gefunden	
$C_6H_5—CO—C_6H_4—CH.Br_2$	I	II
45,2 %	43,1	44,9 % Br.

c. Versuch zur Darstellung des

Para-Benzoylbenzotribromids.

6 grm. Para-Tolylphenylketon wurden in der oben beschriebenen Weise der Einwirkung gasförmigen Broms unterworfen. Es wurde das Oelbad anfänglich auf 130—140°, später auf 165—170° und als bei dieser Temperatur die Reaction nachliess auf 190—195° C. erwärmt. Bei 195° schien wieder gute Reaction stattzufinden. Nachdem das berechnete Bromquantum eingeleitet war, wurde der Apparat gewogen, und erheblich leichter befunden, als er hätte sein müssen, wenn aller Wasserstoff der Methylgruppe

durch Brom ersetzt worden wäre. Nachdem bei gleicher Temperatur noch 2 grm. Brom eingeleitet waren, hatte das Gewicht nicht zugenommen, obwohl beständig Entwicklung von Bromwasserstoff stattgefunden hatte.

Das stark braun gefärbte Reaktionsprodukt lieferte bei dem Versuche der Reinigung durch fraktionirte Fällung und fraktionirte Krystallisation theils braune, harzartige Substanzen, theils Blättchen vom Schmelzpunkt 107—108°, die unverkennbar aus Para-Benzoylbenzylenbromid bestanden. Eine weitere Untersuchung dieser Substanzen hat leider nicht stattfinden können, doch scheint der Schluss nicht unberechtigt, dass das dritte Wasserstoffatom der Methylgruppe des Para-Tolylphenylketons nicht durch Brom vertreten werden kann, da sonst nicht wohl neben den harzigen Zersetzungsproducten noch Para-Benzoylbenzylenbromid hätte vorhanden sein können.

II.

Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf das Para-Tolylphenylketon.

Da ich bei Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf das Para-Tolylphenylketon keinen Erfolg erzielt habe, so ist es um so interessanter einen Blick auf diejenigen Producte zu werfen, in die dasselbe Reagens andere Ketone verwandelt.

Der Einwirkung des durch Natriumamalgam erzeugten Wasserstoffs ist zuerst das Aceton $CH_3—CO—CH_3$ durch Friedel [1]) ausgesetzt worden, wobei sich, wie Friedel erwartet hatte, ein Körper von der Zusammensetzung des Propylalkohols C_3H_8O bildete, den genannter Forscher, obwohl er auch seinen Reactionen nach sich wie ein Alkohol verhielt, mit Recht nicht für identisch mit dem Propylalkohol hielt, der Isopropylalkohol $(CH_3)_2.CH.OH$. Zugleich bildete sich ein zweites Reactionsproduct, welches bereits von Fittig [2]) bei Einwirkung von metallischem Natrium auf Aceton beobachtet worden war. Letzteres war von Fittig für eine mit 6 Molecülen Krystallwasser krystallisirende Modification des Aceton gehalten und Paraceton genannt worden. Städeler [3]) wies das Irrthümliche dieser Auffassung

[1]) Ann. Ch. Ph. 124, 136
[2]) Ann. Ch. Ph. 110, 23.
[3]) Ann. Ch. Ph. 111, 277.

nach, nannte den Körper wegen seiner ausgezeichneten Krystallisationsfähigkeit Pinakon und erklärte ihn für das Hydrat eines Körpers von der Formel $C_{12}H_{12}O_2$. Richtig wurde die Constitution des Pinakons erst von Friedel[1]) aufgefasst, der die Formel $C_6H_{14}O_2$ für diesen Körper ermittelte.

Auf Benzophenon, $C_6H_5-CO-C_6H_5$ liess Linnemann[2]) Natriumamalgam einwirken und erhielt einen einwerthigen Alkohol von der Formel $C_{13}H_{12}O = (C_6H_5)_2\,CH.OH$), dem er den Namen Benzhydrol beilegte. Analoges Resultat lieferte die Behandlung einiger anderer aromatischer Ketone nach dem gleichen Verfahren. So verwandelte Barry[3]) das Aethylphenylketon, $C_6H_5.\,CO.\,C_2H_5$, von ihm Propiophenon genannt, in einen Iso-Alkohol, wobei in einem festen, aber nicht krystallisirenden Nebenprodukte ein Pinakon vermuthet wurde, während Emmerling und Engler[4]) aus dem Acetophenon oder Methylphenylketon $C_6H_5.\,CO.\,CH_3$. vorzugsweise das Pinakon $(C_6H_5.\,COH.\,CH_3)_2$ als festen Körper und nur als Nebenprodukt einen flüssigen Iso-Alkohol ($C_6H_5.\,CH.\,OH.\,CH_3$) erhalten zu haben scheinen; doch sprechen die Genannten sich nicht darüber aus, welcher Körper in vorwiegender Menge sich gebildet hat. Ein anderes Resultat lieferte die Anwendung von Zink und Schwefelsäure als Wasserstofferreger. Auf diesem Wege erhielt Linnemann[5]) aus Benzophenon ausschliesslich Benzpinakon,

$$C_{26}H_{22}O_2, \left\{ \begin{array}{l} C_6H_5.\,C(OH) - C_6H_5) \\ \quad\quad | \\ C_6H_5.\,C(OH) - C_6H_5) \end{array} \right\},$$ woraus, verglichen mit

[1]) Ann. Ch. Ph. 124, 330.
[2]) Ann. Ch. Ph. 125, 229; 133,6 ff.
[3]) Berl. Ber. VI 1008.
[4]) Berl. Ber. VI, 1005. (IV, 147).
[5]) Ann. Ch. Ph. 133. 27.

den vorerwähnten Thatsachen er den gewiss berechtigten Schluss zog, dass nascirender Wasserstoff in saurer Lösung anders wirke, als in alkalischer.

Wie dem aber auch sein möge, jedenfalls war die grösste Wahrscheinlichkeit vorhanden, dass mit Natriumamalgam erzeugter Wasserstoff das Para-Tolylphenylketon in einen secundären Alkohol von der Formel $C_6H_5 — CH.OH — C_6H_4 — CH_3$ verwandeln würde.

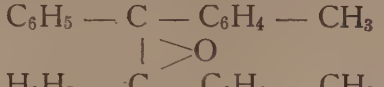
Zur experimentellen Prüfung der Richtigkeit dieser Vermuthung bediente ich mich zunächst desselben Verfahrens, welches von Linnemann zur Verwandlung von Benzophenon in Benzhydrol angewendet worden ist.

5 Gramm Para-Tolylphenylketon wurden in 50 grm. absoluten Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser gelöst und in die Lösung kleine Portionen Natriumamalgam eingetragen, wobei geringe Wasserstoffentwicklung erfolgte. Da nach mehreren Tagen nicht die geringste Reaction eingetreten war, wurde gelinde erwärmt, aber auch so in mehreren Tagen kein Resultat erzielt.

Da mir, während ich mit diesen Versuchen beschäftigt war, die Resultate der sehr sorgfältig und umsichtig angestellten Untersuchungen Thörners[1]) bekannt wurden, der bei Einwirkung von Natriumamalgam in saurer und in alkalischer Lösung, sowie von metallischem Natrium auf Para-Tolylphenylketon keine Veränderung desselben erzielt hatte, so hielt ich die Vermuthung des Genannten, dass der durch Natrium und Natriumamalgam dargestellte Wasserstoff auf das Para-Tolylphenlyketon nicht einwirke, für hinreichend bestätigt und verzichtete auf weitere Versuche, auf dem begonnenen Wege zu dem gesuchten secundären Alkohol zu gelangen.

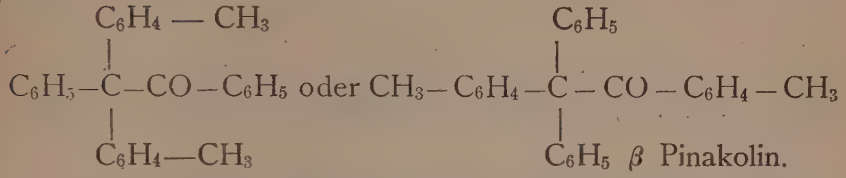
[1]) Ueber einige Derivate des Para-Tolylphenylketons. Inaug. Diss. Göttingen 1877; Berl. Ber. IX, 482. X. 1473.

Bei der Anwendung von Zink und Salzsäure zur Reduction des Para-Tolylphenylketons hatte Thörner ebenfalls nicht den secundären Alkohol, sondern zwei isomere Pinakoline erhalten, denen derselbe folgende Formeln beilegt:



α. Pinakolin

und



β Pinakolin.

Auch diese Wasserstofferzeuger versprachen demnach nicht, mich zu meinem Ziele zu befördern.

Um nichts unversucht zu lassen, zog ich noch die Einwirkung von metallischem Zink auf eine alkalische Lösung des Para-Tolylphenylketons in Untersuchung. Eine alkoholische Lösung des Ketons wurde unter Zusatz von Aetzkali und Zink 8 Tage hindurch gekocht. Nachdem darauf die Flüssigkeit vom Zink abgegossen und die organische Substanz aus derselben durch Wasser gefällt war, ergab sich, dass dieselbe fast ganz aus unverändertem Para-Tolylphenylketon bestand und nur Spuren eines harzigen Zersetzungsproduktes sich gebildet hatten.

Nach diesen, von mir und anderen gemachten Erfahrungen, glaubte ich die Versuche, Wasserstoffatome in die CO-Gruppe meines Ketons einzuführen, als aussichtslos aufgeben zu müssen.

III.

Der Para-Benzoylbenzylalkohol und seine Aether.

Es konnte nicht zweifelhaft sein, welcher Weg zur Darstellung dieses Körpers einzuschlagen wäre, da die Ueberführung des Monochlorids oder Monobromids in den Essigsäureäther und Verseifen des letzteren mit Kali offenbar geboten war. Um festzustellen, ob dieser Weg zum Ziele führte, und um die zweckmässigste Methode zur Darstellung des Alkohols zu ermitteln, wurde ein Vorversuch angestellt, zu welchem das Para-Benzoylbenzylchlorid verwendet wurde. Dieses Chlorid erhielt ich in derselben Weise, wie der erste Darsteller desselben, W. Thörner. [1]) In 10 grm. Para-Tolylphenylketon, welche in einem abgewogenen Kolben im Oelbade auf 105—110° C. erwärmt wurden, wurde so lange sorgfältig getrocknetes Chlorgas eingeleitet, bis die der Vertretung je eines Wasserstoffatoms in der Seitengruppe durch ein Chloratom entsprechende Gewichtszunahme eingetreten war. Es waren dazu mehrere Stunden erforderlich. Das dickflüssige Produkt erstarrte beim Erkalten zu einer festen gelblichen Masse, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol sich in

[1]) Berl. Ber. IX, 482. Inaugural-Dissertation, Göttingen 1877.

schöne, stark farbenzerstreuende, farblose, prismatische Nädelchen verwandelte.

Das Para - Benzoylbenzylchlorid ist leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Toluol, weniger in Aether und kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Es krystallisirt in prismatischen Nadeln, die sich durch starkes Farbenzerstreuungsvermögen auszeichnen und in Folge dessen ein lebhaftes Farbenspiel erzeugen.

Schmelzpunkt des Para-Benzoylbenzylchlorids 97°. C.

Zu dem Vorversuche wurden 2,3 grm. des Monochlorids mit essigsaurem Silber auf 130—140° erhitzt. Nach ca vierstündiger Einwirkung wurde die überschüssige Essigsäure mit Natriumcarbonat neutralisirt und die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, der beim Verdunsten ein Oel zurückliess, in dem ich den Essigsäureäther des neuen Alkohols vermuthen konnte. Dasselbe wurde in Alkohol gelöst und mit Kali verseift. Nach genügender Einwirkung des Alkali wurde der Ueberschuss desselben mit Salzsäure gefällt, die Flüssigkeit abfiltrirt und derselben Wasser zugesetzt, wobei weisse glänzende Blättchen sich abschieden. Dieselben lösten sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Toluol, etwas in kochendem Petroleumäther und kochendem Wasser, nicht in kaltem Petroleumäther und kaltem Wasser.

Der Schmelzpunkt der aus heissem Wasser umkrystallisirten Substanz lag bei 64° C.

Da der Verlauf der Reactionen nach folgenden Formeln erfolgt sein musste:

$$C_6H_5—CO—C_6H_4—CH_2\,Cl + CH_3 . CO_2 . Ag =$$
$$C_6H_5 - CO—C_6H_4—CH_2—CO_2 . CH_3 + Ag\,Cl;$$
$$C_6H_5—CO—C_6H_4 - CH_2—CO_2\,CH_3 + KOH =$$
$$C_6H_5—CO—C_6H_4—CH_2\,OH + CH_3 . CO_2\,K,$$

so musste dem Endprodukte der Reactionen die Formel

$$C_6H_5—CO—C_6H_4—CH_2 . OH.$$

zukommen, was durch eine Analyse bestätigt wurde, deren Resultat später mitgetheilt werden soll.

Da zur Darstellung des Para-Benzoylbenzylalkohols die vorherige Bildung eines Aethers erforderlich ist, so scheint es mir am geeignetsten mit dem Berichte über die Darstellung und Eigenschaften der Aether zu beginnen.

a. Der Essigsäure-Aether.

$$C_6H_5 — CO — C_6H_4 CH_2 — CO_2 CH_3$$

Die Darstellung des Essigsäure-Aethers aus dem Monochlorid ist bereits oben in der Einleitung dieses Abschnittes mitgetheilt worden. Wie gesagt wurde derselbe dabei als eine dicke Flüssigkeit erhalten, welche ohne weitere Untersuchung verseift wurde.

Um festzustellen, ob es nicht gelingen könnte, den Aether in festem Zustande zu erhalten, schritt ich zur Darstellung eines neuen Quantums, wobei vom Para-Benzoylbenzylbromid ausgegangen wurde. Ich kochte 2 grm. desselben mit der berechneten Menge Kaliumacetat und einem ziemlich bedeutenden Ueberschuss von Essigsäure unter Anwendung eines Rückflusskühlers. Nach ungefähr zwei Stunden wurde der Aether aus der Lösung mit Wasser gefällt, wobei derselbe wiederum als dicke Flüssigkeit sich abschied.

Die überstehende Lösung, welche das gebildete Bromkalium und die überschüssige Essigsäure enthielt, wurde abgegossen und das Oel mit Aether aufgenommen. Aus diesem Lösungsmittel, ebenso wie auch aus absolutem Alkohol, schied der Essigsäure-Aether sich wieder als Flüssigkeit ab. Auch nach vollständigem Abdampfen des Aethers

resp. Alkohols und sorgfältigem Trocknen des Rückstandes zeigte letzterer nicht die mindeste Neigung zum Erstarren. Eine weitere Untersuchung des Essigsäureäthers hat nicht stattgefunden, vielmehr ist derselbe zur Darstellung des Para-Benzoylbenzylalkohols verseift worden. Auch ist leider keine Analyse des Oels vorgenommen worden. Dass dasselbe wirklich der vermuthete Essigsäureäther des Parabenzoylbenzylalkohols war, kann wohl, da bei der Verseifung desselben sich der genannte Alkohol bildete, und da nach analoger Methode der Benzoësäureäther dargestellt wurde, als gewiss gelten.

Die Flüssigkeit war in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, mischte sich aber nicht mit Wasser.

b. Benzoësäureäther.

$C_6H_5—CO—C_6H_4—CH_2—CO_2 . C_6H_5.$

Auch zur Darstellung dieses Aethers wurde das Bromid benutzt. Es wurden zunächst 5 grm. desselben mit der berechneten Menge von benzoësaurem Silber in alkoholischer Lösung $3^1/_2$ Stunden lang gekocht, die Lösung vom Bromsilber abfiltrirt und der Alkohol grösstentheils abdestillirt. Beim Fällen mit Wasser schied sich auch hier, wie beim Essigsäureäther, eine dicke Flüssigkeit aus, die sich in Alkohol, Aether und Essigsäure leicht löste, aus allen diesen Lösungsmitteln aber wieder als Oel sich absonderte, sowohl beim Fällen mit Wasser, als auch beim Verdunsten des Lösungsmittels. In gleicher Beschaffenheit wurde die Substanz aus heissem Petroleumäther erhalten, in dem sie sich ebenfalls leicht löste. Sorgfältig getrocknet blieb sie bei mehrtägigem Stehen unverändert, auch als sie mehrere Stunden hindurch der Einwirkung einer Kältemischung aus Schnee und Kochsalz ausgesetzt wurde. Da zwei Ver-

brennungen leidliches Resultat gaben, so scheint die Vermuthung gerechtfertigt, dass der Benzoësäureäther des Parabenzoylbenzylalkohols eine Flüssigkeit ist.

Derselbe ist leicht mischbar mit Aether, Alkohol, Essigsäure und kochendem Petroleumäther, nicht aber mit kaltem Petroleumäther und Wasser.

Zur Analyse wurde das Oel im Platinschiffchen erhitzt, bis keine Gewichtsabnahme mehr eintrat und darauf die Verbrennungen vorgenommen, die folgende Resultate ergaben:

I

0,1964 grm. Substanz ergaben:
0,5755 grm. CO_2
entsprechend 0,157 grm. C.
= 79,94 % C.
und 0,100 grm. H_2O
entsprechend 0,011 grm. H.
= 5,1 % H.

II

0,1923 grm. Substanz ergaben:
0,5594 grm. CO_2
entsprechend 0,1526 grm. C.
= 79,355 % C.
und 0,996 grm. H_2O.
entsprechend 0,1107 grm. H.
= 5,75 % H.

Berechnet auf die Formel	Gefunden.	
$C_6H_5—CO—C_6H_4CH_2—CO_2 . C_6H_5$	I	II
79,75 % C.	79,94	79,355 % C.
5,06 % H.	5,1	5,75 % H.
15,09 % O.	—	—

Der Para-Benzoylbenzylalkohol

wurde theils aus dem Essigsäureäther, theils aus dem Benzoësäureäther durch Verseifen mit alkoholischem Kali dargestellt. Nach Beendigung der Verseifung wurde der Alkohol durch H_2O gefällt. Neben geringen Mengen eines harzigen Produktes bildeten sich weisse glänzende Blättchen. Die Reindarstellung erfolgte durch Umkrystallisiren, theils aus kochendem Petroleumäther, in dem die Substanz sich äusserst schwer löst, theils aus kochendem Wasser.

Der Para-Benzoylbenzylalkohol löst sich ausserordentlich leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Toluol nicht in kaltem Wasser und kaltem Petroleumäther, etwas in heissem Petroleumäther, leichter in kochendem Wasser. Mit Wasserdämpfen ist er nicht destillirbar.

Aus heissem Wasser scheidet er sich in weissen glänzenden Blättchen aus, aus heissem Petroleumäther in weissen Nädelchen.

Schmelzpunkt der aus H_2O auskrystallisirten Substanz 64° C.

Schmelzpunkt der aus Petroleumäther auskrystallisirten Substanz 63° C.

Zur Verbrennung wurde theils aus Wasser, theils aus Petroleumäther ausgeschiedene Substanz verwendet und dabei folgende Zahlen erhalten.

I

0,1926 der aus Wasser ausgeschiedenen Substanz vom Schmelzpunkt 64° C. ergaben:

0,5546 grm. CO_2

entsprechend 0,1513 grm. C.

= 78,55 % C.

und 0,1004 grm. H_2O

entsprechend 0,0111 grm. H.

= 5,76% H.

II

0,1549 grm. der aus Petroleumäther umkrystallisirten und demnächst getrockneten Substanz vom Schmelzpunkt 63° C. ergaben:

0,4468 grm. CO_2
entsprechend 0,1219 grm. C.
= 78,7 %
und 0,0798 grm. H_2O
entsprechend 0,00887 grm. H.
= 5,73 % H.

Berechnet nach der Formel $C_6H_5—CO—C_6H_4—CH_2 . OH$.	Gefunden. I	II
79,2 % C	78,55	78,7 % C.
5,66 % H	5,76	5,73 % H.
15,14 % O	—	— O.

Schluss.

Fassen wir die Ergebnisse der vorstehenden Untersuchung kurz zusammen, so ergiebt sich Folgendes:

1. Brom lässt sich in der Wärme in die Methylgruppe des Para-Tolylphenylketons einführen unter Bildung des Para-Benzoylbenzylbromides

$$C_6H_5 . CO . C_6H_4 . CH_2 . Br.$$

und des Para-Benzoylbenzylenbromides

$$C_6H_5 . CO . C_6H_4 . CH_2 Br.$$

Dagegen scheint das dritte Wasserstoffatom der Methylgruppe nicht durch Brom ersetzt werden zu können.

2. Vom Para-Tolylphenylketon lässt sich ein dem Benzoin isomerer primärer Alkohol

$$C_6H_5 . CO . C_6H_4 . CH_2 . OH,$$

der Para-Benzoylbenzylalkohol, ableiten.

3. Bei Einwirkung von Reductionsmitteln auf Para-Tolylphenylketon in alkalischer Lösung habe ich kein positives Ergebniss erzielt.